

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191336

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

G03B 37/018

G02B 6/00

// H01S 3/067

(21)Application number : 10-371754

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1998

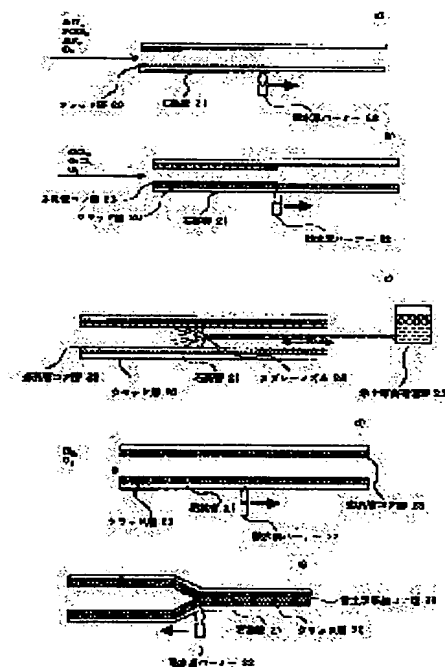
(72)Inventor : TANAKA AKIYOSHI

## (54) PRODUCTION OF OPTICAL FIBER PREFORM AND PRODUCTION OF OPTICAL FIBER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing an optical fiber preform having glass for a light emitting material-containing core which is capable of easily controlling the amount of the light emitting material to be added without requiring intricate stages, a process for producing the optical fiber preform to take place of an MCVD method and a process for producing an optical fiber utilizing the resulted optical fiber preform.

**SOLUTION:** In the process for producing the optical fiber preform having the glass for the core containing (or not containing) the light emitting material and glass for a clad, a porous layer consisting of a precursor of the glass for the core is formed on the inner peripheral surface of a hollow tube at least the inner peripheral surface of which is formed of the glass for the clad. A light emitting material-containing medium is sprayed to this porous layer and the porous layer containing the light emitting material is sintered to form the glass layer for the light emitting material-containing core. The resulted hollow tube is made solid. A precursor-containing medium of the glass for the core is sprayed to the inner peripheral surface of the hollow tube and the formed precursor layer is sintered to form the glass layer for the core. The resulted hollow tube is made solid. The preform rod which is made solid is made into the optical fiber by drawing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191336

(P2000-191336A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000. 7. 11)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 3 B 37/018		C 0 3 B 37/018	B 4 G 0 2 1
G 0 2 B 6/00	3 5 6	G 0 2 B 6/00	3 5 6 A 5 F 0 7 2
H 0 1 S 3/067		H 0 1 S 3/06	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-371754

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 田中 彰美

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

(74) 代理人 100092635

弁理士 植澤 寿夫 (外1名)

Fターム(参考) 4C021 EAC2 EB01 EB11

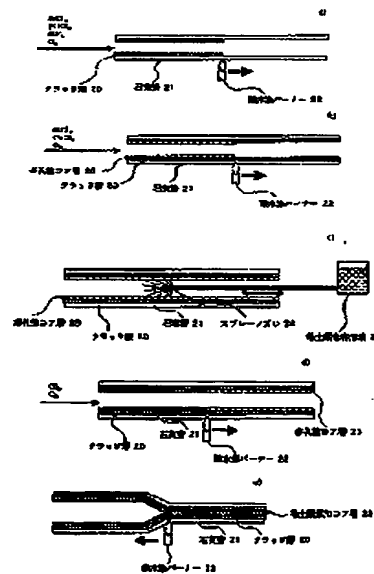
5F072 A809 JJ12 JJ20

(54) 【発明の名称】 光ファイバープリフォームの製造方法および光ファイバーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 複雑な工程を必要とせず、かつ発光物質の添加量を容易に制御できる発光物質含有コア用ガラスを有する光ファイバープリフォームの製造方法、MVD法に代わる光ファイバープリフォームの製造方法、得られた光ファイバープリフォームを利用した光ファイバーの製造方法の提供。

【解決手段】 発光物質を含有する（又は含有しない）コア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法。少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体からなる多孔質層を形成し、この多孔質層に、発光物質含有媒体を噴霧し、発光物質を含む多孔質層を焼結して発光物質含有コア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化する。上記中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体含有媒体を噴霧し、形成された前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化する。中実化したプリフォームロードを線引きして光ファイバー化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体からなる多孔質層を形成し、この多孔質層に、前記発光物質または発光物質を含有する媒体を噴霧し、発光物質を含む多孔質層を焼結して前記発光物質を含有するコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバプリフォームの製造方法。

【請求項2】 コア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧し、形成された前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバプリフォームの製造方法。

【請求項3】 発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体及び発光物質またはこの前駆体及び発光物質を含有する媒体を噴霧し、形成された発光物質を含有する前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバプリフォームの製造方法。

【請求項4】 発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧し、形成された前駆体層に発光物質またはこの発光物質を含有する媒体を噴霧し、形成された発光物質を含有する前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバプリフォームの製造方法。

【請求項5】 発光物質若しくはこの発光物質を含有する媒体、コア用ガラスの前駆体及び発光物質若しくはこの前駆体及び発光物質を含有する媒体、またはコア用ガラスの前駆体若しくはこの前駆体を含有する媒体を、中空管内に挿入し、この中空管に対して相対的に移動するノズルの先端付近から噴霧する請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法により得られた光ファイバプリフォームを加熱、紡糸して光ファイバを得る光ファイバの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コア層への発光物質（希土類元素等）の添加を、噴霧法により行う、改良されたMCVD法による光ファイバプリフォームの製造方法に関する。さらに、本発明は、この製造方法により作製されたファイバプリフォームを用いる、希土類元素等が添加された光ファイバの製造方法に関する。加えて、本発明は、噴霧法を利用した光ファイバプリフォームの製造方法、及びこの製造方法により作製されたファイバプリフォームを用いる光ファイバの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光ファイバは、ファイバ内に入射された光が全反射を起こしながらコア層を伝搬するように、屈折率が高いコア層と、その外周のコア層に比べて屈折率の低いクラッド層とを有する。また、用途によっては、コア層に希土類元素が添加されることもある。光ファイバは、一般に、光ファイバプリフォームを繰引きすることにより製造される。石英系光ファイバのプリフォーム作製方法としては、内付け化学気相堆積法（MCVD法）、外付け気相堆積法（OVD法）、軸気相堆積法（VAD法）等がある。上記の方法によって、中心部には屈折率が高いコア層とコア層に比べて屈折率の低いクラッド層を持った光ファイバプリフォームが製造されている。

【0003】石英系光ファイバの場合、コア層及びクラッド層のいずれの層も主成分はシリカガラス（ $\text{SiO}_2$ ）である。但し、コア層では屈折率を上昇させる為にゲルマニウム（Ge）などが添加され、クラッド層では屈折率を低下させるためにフッ素（F）、ホウ素（B）などが添加される。また、製造時のガラス化温度を下げる等の目的のためにリン（P）が添加されることもある。通常の光通信用の石英系光ファイバでは、伝搬光をコア層内で全反射させる目的のためだけに、コア層の屈折率を相対的に上げることのできるGeを添加した光ファイバが用いられる。また、ファイバレーザ用や光増幅器用等の光ファイバでは、得られるファイバ光に新たな機能を追加することを目的として、コア層内にPr、Yb、Nd、Er等の希土類元素が添加される。

【0004】これらの石英系光ファイバは前述した各気相堆積法を用いて製造されている。但し、石英管内へのガス流置の時間領域での調節による堆積化合物組成制御の容易さ、また酸水素バーナーによるチューブ表面温度制御による堆積制御の容易さ、等の点からMCVD法による製造が広く行なわれている。

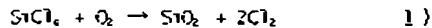
【0005】ここでMCVD法によるファイバプリフォーム製造方法について概略を示す。図1にMCVD装置の全体概略図を示す。MCVD装置はガラス用原料供給装置1と石英管5を装着したガラス旋盤装置2から構成される。ガラス用原料供給装置1には $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{PCl}_5$ 等の液

体塩化物原料が充填された各容器3が設置され、容器3内に酸素ガスを供給し液体をバブリングする事によって液体原料を気相化させてプロセス用の原料ガスを得る。これらの原料ガスを酸素ガス等のキャリアガスとともにガラス旋盤装置2に装着した石英管5内に供給する。ガラス旋盤には、酸素バーナー等の加熱源4が設置され、装着した石英管を軸方向に回転しながら管外部からバーナー加熱できる構造を有する。石英管5内では供給された各塩化物原料ガスと酸素ガスとが、例えば式1)で示されるような高温での熱酸化反応を生じ、酸化物微

10 粒子が形成される。

【0006】

【数1】



【0007】生成された酸化物微粒子は石英管内に多孔質状のスートとして堆積される。堆積したスートをさらに高温で加熱して焼結する事により、透明なガラス体とすることができる。石英管内にこれらガラス組成体を形成した後に、石英管の軟化温度付近の高温で加熱する事により、中空状の石英管が中空化されロッド状のファイ

20 ーブリフォームを作製することができる。

【0008】このような従来のMCVD法において、コア層に希土類元素を添加したファイバーブリフォームを作製する場合、例えば、希土類溶液に上記中空状の石英管を浸漬する方法あるいは希土類元素を気相化させて上記中空状の石英管に添加する方法が用いられる。希土類溶液への浸漬方法としては、例えば、特開平5-330842号公報、特開平9-142866号公報に記載された方法がある。これらは、いずれも石英管内壁に多孔質コア層を形成した後、予め調合した希土類元素を含むアルコール等の溶液を管内に流し込んで溶液浸漬を行ない、その後、塩素ガスを流しながら管内を乾燥して溶媒を蒸発させ、多孔質コア層内に希土類元素を添加するという方法である。一方、希土類元素を気相化させる方法は、例えば、Journal of American Ceramic Society Vol73, No.12 (1990) p.3537-3556 あるいは特開平9-25135号公報等に提案されている。代表的な方法を図2に基づいて説明する。石英管9内に通常のブリフォーム形成部分とは別に、希土類元素を含む粉末6を充填した部分を形成し、管外部から気相化用酸素バーナー7により粉末部分を高温で

40 加熱することにより気相化した希土類ガスを発生させ、酸素等のキャリアガスとともにブリフォーム形成部分にガスを供給する。その結果、ファイバーブリフォーム部分では希土類元素が堆積し、希土類添加コア10が得られる。この方法では、通常のブリフォーム堆積用の加熱源(酸素バーナー)8に加え、さらに別の温度制御可能な加熱源7が必要になる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】希土類元素を添加する方法としては、上記のように、溶液による添加及び気相

による添加がある。後者の気相による添加方法では、希土類元素を含む粉末が希土類塩化物の場合、約600℃以上に加熱しなければ気相化したガスが得られない。そのため、図2で示すように、通常のブリフォーム堆積用の加熱源(酸素バーナー)に加え、さらに別の温度制御可能な加熱源が必要になる。その結果、MCVDの装置構成が複雑になるという欠点がある。この点を改良する物として、特開平9-25135号公報で示される様な気相化温度が200℃以下程度の低い希土類のキレート化合物を用いる方法が提案されている。気相化し易い材料を用いることで、装置構成の複雑化を回避できる。しかしながら、これらキレート化合物は特殊なものであるため高価な材料であり、また不安定な化合物であることから反応の制御が難しいという問題点がある。

【0010】一方、溶液による添加方法では、通常の工程として、石英管内部に多孔質層コアを形成した後、ガラス旋盤から石英管を取り外す必要がある。取り外した石英管の内部に、予め用意した希土類化合物を含む溶液を充填し、多孔質部分に含浸させた後、溶液を除去、再度石英管を旋盤に装着する。その後、管内部に塩素ガス等を流しながら加熱することにより、管内部に残った溶液の溶媒を乾燥、除去する。このように、従来の溶液浸漬では、希土類添加のためにガラス旋盤から石英管を取り外す工程等が余計に必要となり、製造方法を複雑にしている。

【0011】また、特開平9-142886号に記載の方法では、図3に示すように、旋盤に、クラッド層11及び多孔質コア層10を有する石英管12を装着したまま、管内へチューブ13を挿入し溶液を注入する。注入された溶液は、予め作製したブリフォーム前後のくびれによって漏れを防ぎ、適量注入した後、管内部を通常のように乾燥する。しかし、この方法も溶液での含浸という点で通常の方法と同様の、工程が複雑であるという問題点がある。また、これら溶液浸漬方法では、いずれも、浸漬量の制御が困難である。さらに特に後者の溶液注入方法では、液だまりが発生しやすく、多孔質コア内への溶液の均質な添加が困難であることや、多孔質層上に過剰の希土類添加層が形成され易いことが問題である。さらに、予め用意する溶液量あるいは浸漬に使用する溶液量、実際の多孔質コアへの溶液添加に使用される量より多量必要になり、無駄が多く発生すると言う問題点もある。

【0012】そこで本発明の目的は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバーブリフォームの製造方法であって、複雑な工程を必要とせず、かつ発光物質の添加量を容易に制御できる方法を提供することにある。さらに本発明の目的は、MCVD法に変わる光ファイバーブリフォームの製造方法であって、コア用ガラスの組成の制御が容易にできる方法を提供することにある。加えて本発明の目的は、上記方法に

より得られた光ファイバープリフォームを利用した光ファイバの製造方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体からなる多孔質層を形成し、この多孔質層に、前記発光物質または発光物質を含有する媒体を噴霧し、発光物質を含む多孔質層を焼結して前記発光物質を含有するコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバープリフォームの製造方法（以下、本発明の第一の方法という）に関する。さらに本発明は、コア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧し、形成された前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバープリフォームの製造方法（以下、本発明の第二の方法という）に関する。さらに本発明は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体及び発光物質またはこの前駆体及び発光物質を含有する媒体を噴霧し、形成された発光物質を含有する前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバープリフォームの製造方法（以下、本発明の第三の方法という）に関する。加えて本発明は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法であって、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧し、形成された前駆体層に発光物質またはこの発光物質を含有する媒体を噴霧し、形成された発光物質を含有する前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成し、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることを特徴とする光ファイバープリフォームの製造方法に以下、本発明の第四の方法という）。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の第一、第三及び第四の方法では、希土類元素含有溶液を用いた添加法において、多孔質コア層への希土類元素の添加を、希土類元素の粉末または希土類元素含有溶液等を噴霧することにより行う。これにより、製造工程が簡略化され、多孔質層内への希土類元素の均質な添加が可能になる。また、本発明

の第二の方法では、多孔質コア層の形成自体を、多孔質コア層の前駆体粉末またはこの前駆体を含有する溶液等を噴霧することにより行うものである。

#### 【0015】本発明の第一の方法

本発明の第一の方法は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバープリフォームの製造方法である。この方法では、まず、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体からなる多孔質層を形成する。具体的には、例えば、図4.a)に示す様に、石英管21をガラス旋盤（図示せず）に装着し、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{POCl}_3$ などのプロセスガスを酸素ガスと共に石英管内に供給し、石英管外部から酸素ガスバーナー22で加熱して、ガラス状クラッド層20を堆積する。さらに、図4.b)に示す様に、クラッド層表面に $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ を酸素ガスとともに供給して、これらが透明なガラス体になる温度より若干低い温度で加熱することによって、クラッド層20表面に多孔質コア層23を形成する。このように、本発明の方法では、中空管の内周面に形成されたクラッド用ガラスが、石英管の内周面にMCVD法により形成されたクラッド用ガラス層であり、かつ前記コア用ガラスの前駆体からなる多孔質層が $\text{SiO}_2$ 及び $\text{GeO}_2$ を含有するものであることができる。

【0016】次いで、この多孔質層（多孔質コア層）23に、発光物質または発光物質を含有する媒体を噴霧する。発光物質は、例えば希土類イオンであることができる。例えば、図4.c)に示すように、石英管21内に噴霧ノズル24を持ったチューブを挿入し、予め調合した希土類元素を含む化合物、例えば、塩化エルビウム( $\text{ErCl}_3$ )、塩化イットリウム( $\text{YbCl}_3$ )、塩化ネオジム( $\text{NdCl}_3$ )等のアルコールまたは水溶液25を液送ポンプによって供給し、石英管内でスプレー状の液体を形成、多孔質コア層内に均質添加する。この際、溶液には希土類イオンのコア内での凝集を防ぐ効果があるアルミニウム(Al)イオンが塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ )として添加することが好ましい。供給する溶液量は、形成した多孔質層の厚さ( $T_0$ )、使用石英管の内径( $L_0$ )及び長さ(L)に依存し、2)式で示す堆積させた多孔質層の実容積分(V)を供給すればよい。

#### 【0017】

$$\text{【数2】 } V = (L_0 - T_0) T_0 \pi L \quad 2)$$

【0018】例えば多孔質層の厚さは100μm、石英管内径=20mm、長さ=1mの場合、溶液量Vは以下に示す通りである。

$$V = (20 - 0.1) \times 0.1 \times \pi \times 1000 = 6250 = 6.25(\text{ml})$$

【0019】溶液噴霧時はコア層内への均質添加のため、石英管は回転させ、さらに軸方向でも均質添加となるよう噴霧ノズルを左右に移動させる。尚、ノズルの移動中、ノズルからの噴霧量とノズルの移動速度を一定にすることで、発光物質の担持量を均一にする。また、ノ

ズル移動中、ノズルから噴霧量及び／又はノズルの移動速度を変化させることで、発光物質の担持量を不均一することもできる。次に、図4.d)に示すように、石英管からスプレーを除き、管内に塩素ガスを供給しながら融水蒸バーナー22で、管内を均質に乾燥することができる。また、噴霧される発光物質は、必ずしも液体に限られず、噴霧可能な形態であればよく、例えば微粉末等であることもできる。次いで、発光物質を含む多孔質層を焼結して前記発光物質を含有するコア用ガラス層を形成する。例えば、上記乾燥工程の後に、図4.d)に示すようにさらに高温で加熱して多孔質コアを焼結し、透明ガラス体にすることができる。さらに、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得る。例えば、図4.e)に示すように石英管を中実化して発光物質を含有するコア用ガラス層26を有するファイバプリフォームを作製することができる。

#### 【0020】本発明の第二の方法

本発明の第二の方法は、コア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法である。この方法では、コア用ガラス層の形成を、上記噴霧法を利用して行う。即ち、まず、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧する。少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管は、上記第一の方法において説明したと同様に用意することができる。この中空管の内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧する。コア用ガラスの前駆体は、 $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ ガラスの前駆体であることができ、例えば酸化ケイ素及び酸化ゲルマニウムの微粉体であることができる。コア用ガラスの前駆体を含むアルコールまたは水溶液は、上記第一の方法と同様に、液送ポンプによって供給し、石英管内でスプレー状の液体を形成、クラッド用ガラス面に均質塗布して前駆体層を形成する。尚、噴霧用ノズルの移動中、ノズルからの噴霧量とノズルの移動速度を一定にすることで、コア用ガラスの前駆体の担持量を均一にすることができる。また、ノズル移動中、ノズルから噴霧量及び／又はノズルの移動速度を変化させることで、コア用ガラスの前駆体の担持量を不均一することもできる。塗布後、必要により乾燥し、次いで、形成された前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成する。さらに、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることができる。上記乾燥及び中実化は、いずれも第一の方法と同様に行うことができる。

#### 【0021】本発明の第三の方法

本発明の第三の方法は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法である。この方法では、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管を用意する。この中空管は、上記第一の方法において説明したと

同様に用意することができる。さらに、この中空管の内周面にコア用ガラスの前駆体及び発光物質またはこの前駆体及び発光物質を含有する媒体を噴霧する。コア用ガラスの前駆体としては、上記第二の方法において説明したと同様のものを用いることができ、発光物質としては、上記第一の方法において説明したと同様のものを用いることができる。コア用ガラスの前駆体及び発光物質を含有する媒体（例えばアルコール溶液あるいは水溶液）の噴霧は、図4.c)に示すと同様にして行うことができる。噴霧用ノズルの移動中、ノズルからの噴霧量とノズルの移動速度を一定にすることで、発光物質及びコア用ガラスの前駆体の担持量を均一にすることができる。また、ノズル移動中、ノズルから噴霧量及び／又はノズルの移動速度を変化させることで、発光物質及びコア用ガラスの前駆体の担持量を不均一することもできる。塗布後、必要により乾燥し、次いで、形成された発光物質含有前駆体層を焼結して発光物質を含有するコア用ガラス層を形成する。さらに、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることができる。上記乾燥及び中実化は、いずれも第一の方法と同様に行うことができる。

#### 【0022】本発明の第四の方法

本発明の第四の方法は、発光物質を含有するコア用ガラスとクラッド用ガラスとを有する光ファイバプリフォームの製造方法である。この方法では、少なくとも内周面がクラッド用ガラスにより形成された中空管の前記内周面にコア用ガラスの前駆体またはこの前駆体を含有する媒体を噴霧し、前駆体層を形成する。この前駆体層の形成までは、第二の方法で説明したと同様にして行うことができる。さらに、形成された前駆体層に発光物質またはこの発光物質を含有する媒体を噴霧し、形成された発光物質を含有する前駆体層を焼結してコア用ガラス層を形成する。この噴霧及び焼結による発光物質含有コア用ガラス層の形成は、本発明の第一の方法で説明したと同様にして行うことができる。さらに、本発明の第一の方法で説明したと同様にして、得られた中空管を中実化してプリフォームロッドを得ることができる。

【0023】上記第一、第三及び第四の方法では、希土類溶液の多孔質層への添加を、例えば、第一の方法における図4.c)で示すように噴霧で行っており、これまでの溶液浸漬の方法と比較して、液だまり等が生じないため多孔質コア層内への均質な添加が可能である。さらに発光物質の添加を噴霧で行うため、使用溶液量を最小限に抑える事ができ、その結果過剰の希土類を含む層が形成されないという利点がある。さらに、石英管をMCTのガラス旋盤部分から取り外す等の工程が無くなり工程が簡略化されるという利点もある。また、上記第二、第三及び第四の方法では、コア用ガラスの形成も噴霧法で行っており、コア用ガラスの前駆体を例えば固体（微粉体）として供給することができ、原料の選択の幅が広がる

いう利点がある。

#### 【0024】光ファイバーの製造方法

上記本発明の方法で得られたプリフォームを、ファイバー線引装置によってファイバー化することができる。例えば、図6に示すファイバー線引装置30は、上から固定部（図示せず）に固定されたプリフォーム31、加熱炉32、被覆材充填カップ33、UV照射装置34、張力計35、ファイバー巻取り装置36、の順で配置されたタワーである。プリフォーム固定部に、本発明の方法で作製した（希土類添加）石英プリフォームを装着し、先端を加熱炉内に挿入して昇温し、プリフォーム先端部が自重によって落下してファイバー7が得られる。落下するファイバー37、UV硬化樹脂を注入した被覆材充填カップ33及びUV照射装置34によってファイバー被覆を行う。得られたファイバー7は、ファイバー張力、ファイバー巻取り速度及びプリフォームの加熱炉内への挿入速度を調節しながら巻取り装置36に固定していく。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCD装置にセットした。作製工程順に以下に示す。

- 1) 石英管内に $C_2F_6$ ガスを供給し、酸水素バーナーで約1500°Cで加熱して石英管内をエッチング洗浄した。
- 2)  $SiCl_4$ 、 $SiF_4$ 、 $O_2$ ガスを石英管内に流し、約1500°Cでクラッド層を堆積した。
- 3)  $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $O_2$ ガスを石英管内に流し、約1300°Cで多孔質コア層を堆積した。
- 4) 塩化ネオジム( $NaCl_3 \cdot 6H_2O$ ): 0.015mol、塩化アルミニウム( $AlCl_3$ ): 0.5molをエタノール1Lに溶解させた液体を調合した。
- 5) 前記3)の多孔質コア層を形成した石英管内に噴霧ノズルを持ったチューブを挿入し、7(cc)/minの噴霧速度で前記溶液を供給し、石英管内を1(min)間で噴霧ノズルを往復させた後、液の供給を停止し、石英管からノズルを取出した。
- 6) 石英管内に $Cl_2$ ガスを供給しながら約1000°Cでバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。
- 7)  $O_2$ 、 $He$ ガスを石英管内に供給して、約1800°Cでコア層を透明ガラス体に焼結した。
- 8)  $O_2$ ガスを流しながら、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してプリフォームロッドを作製した。

【0026】得られたプリフォームを、ファイバー線引装置によってファイバー化を行なった。（図6を参照のこと）ファイバー線引装置は、上からプリフォーム固定部、加熱炉、被覆材充填カップ、UV照射装置、張力計、ファイバー巻取り装置、の順で配置されたタワーである。プリフォーム固定部に、作製した希土類添加石英プリフォームを装着し、先端を加熱炉内に挿入して昇温

した。1800°Cまで昇温したところプリフォーム先端部が自重によって落下し、125 $\mu m$ のファイバーが得られた。その後、400 $\mu m$ の口径を持つ被覆材充填カップを装着し、カップ内にUV硬化樹脂を注入し、UV照射装置によってファイバー被覆を行なった。得られたファイバーを巻取り装置に固定して、ファイバー張力、ファイバー巻取り速度及びプリフォームの加熱炉内への挿入速度を調節しながら被覆前のファイバーが125 $\mu m$ を保持するように制御して長さ1kmのファイバーを作製した。

【0027】上記のようにして得られたファイバー断面におけるNd濃度分布の測定結果を図5.a)に示す。コア層内に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。クラッド/コア層の界面で若干Nd濃度に広がりがあるのは、形成したクラッド内へのイオンの拡散が生じているためである。

#### 【0028】実施例2

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCD装置にセットした。作製工程順に以下に示す。

- 1) 酸化ケイ素( $SiO_2$ )微粉末50g及び酸化ゲルマニウム( $GeO_2$ )微粉末50gエタノール1Lに分散させた懸濁液を調合した。
- 2) 前記石英管に噴霧ノズルを持ったチューブを挿入し、前記懸濁液を供給し、石英管内で噴霧ノズルを往復させた後、懸濁液の供給を停止し、石英管からノズルを取出して、石英管内に厚さ約100 $\mu m$ の $SiO_2$ - $GeO_2$ からなる微粒子堆積層を形成した。
- 3) 塩化ネオジム( $NaCl_3 \cdot 6H_2O$ ): 0.015mol、塩化アルミニウム( $AlCl_3$ ): 0.5molをエタノール1Lに溶解させた液体を調合した。
- 4) 前記2)の微粒子堆積層を形成した石英管内に、2)と同様に噴霧ノズルを持ったチューブを挿入し、7(cc)/minの噴霧速度で前記3)の溶液を供給し、石英管内を1(min)間で噴霧ノズルを往復させた後、液の供給を停止し、石英管からノズルを取出した。
- 5) 石英管内に $Cl_2$ ガスを供給しながら約1000°Cでバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。
- 6)  $O_2$ 、 $He$ ガスを石英管内に供給して、約1800°Cでコア層を透明ガラス体に焼結した。
- 7)  $O_2$ ガスを流しながら、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してプリフォームロッドを作製した。

【0029】得られたプリフォームを、実施例1と同様の方法によりファイバー化した。得られたファイバー断面におけるNd濃度分布を測定した結果、実施例1のファイバーの測定結果である図5.a)と同様に、コア層内に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。

#### 【0030】比較例1

実施例1と同様に、外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCD装置にセットした。多孔質コア層堆積工程までは、実施例1の1)～3)と同様にエッチング工程、クラッド層堆積工程、多孔質コア層堆積



工程を行なった。次に、石英管の両端部分を酸水素パー  
ターで加熱して図3に示すような液漏れ防止のくびれを  
形成した。このように加工した石英管内に、予め調合し  
た塩化ネオジム( $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): $0.015\text{mol}$ 、塩化アルミニ  
ウム( $\text{AlCl}_3$ ): $0.5\text{mol}$ のエタノール1L溶液を、図3に示  
すようにチューブによって液を注入した。石英管内へ十  
分に液を供給した後、チューブを取出した。その後、実  
施例1の(6)～(7)と同様に、乾燥工程、焼結工程、中  
実化工程を行ないプリフォームロッドを作製した。

【0031】上記の工程によって得られたファイバー断  
面におけるNd濃度分布の測定結果を図5.b)に示す。コア  
層内にNdイオンが添加されているが、コア中心部のみ濃  
度が非常に高く、コア内でのNd濃度不均一性が確認され  
た。これは、石英管内への溶液添加の際、過剰のNd溶液  
が多孔質コア表面に高濃度で残存したためである。

【0032】

【発明の効果】本発明の光ファイバープリフォームの製  
造方法(第一、第三及び第四の方法)は、複雑な工程を  
必要とせずに、発光物質を含有するコア用ガラスにおけ  
る発光物質の添加量を容易に制御することができる。さ\*20

さらに本発明(第二、第三及び第四の方法)によれば、気  
相法によらずコア用ガラス層を形成できる光ファイバー  
プリフォームの製造方法を提供することができる。この  
方法によればコア用ガラス層用原料の幅が広がり、かつ  
組成の制御も容易にで、MCVD法に変わるとして有用であ  
る。加えて本発明(第一、第三及び第四の方法)によれ  
ば、上記方法により得られた光ファイバープリフォーム  
を利用して、発光物質の添加量及び分布が均一であるコ  
アを有する光ファイバを製造することができる。また、  
本発明(第二、第三及び第四の方法)により得られた光  
ファイバープリフォームを利用して、所望の物性を有す  
る光ファイバを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 MCVD装置の全体概略図を示す。

【図2】 気相法による希土類元素添加方法の説明図。

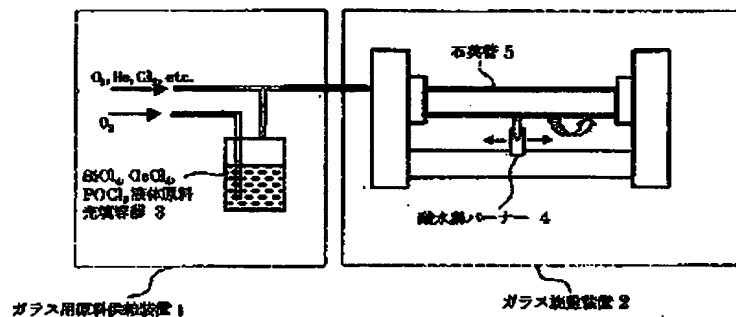
【図3】 溶液法による希土類元素添加方法の説明図。

【図4】 本発明の第一の方法の説明図。

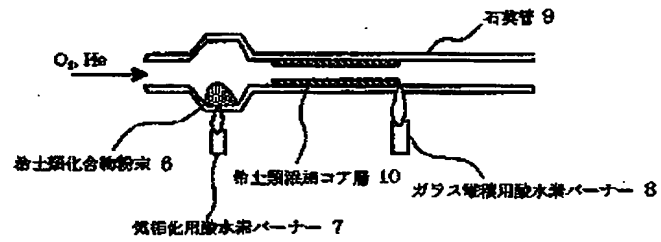
【図5】 ファイバー断面におけるNd濃度分布の測定結  
果。

【図6】 ファイバー繰引装置の説明図。

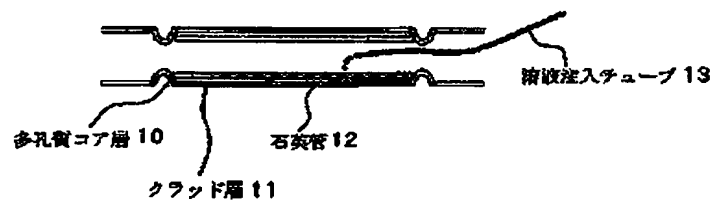
【図1】



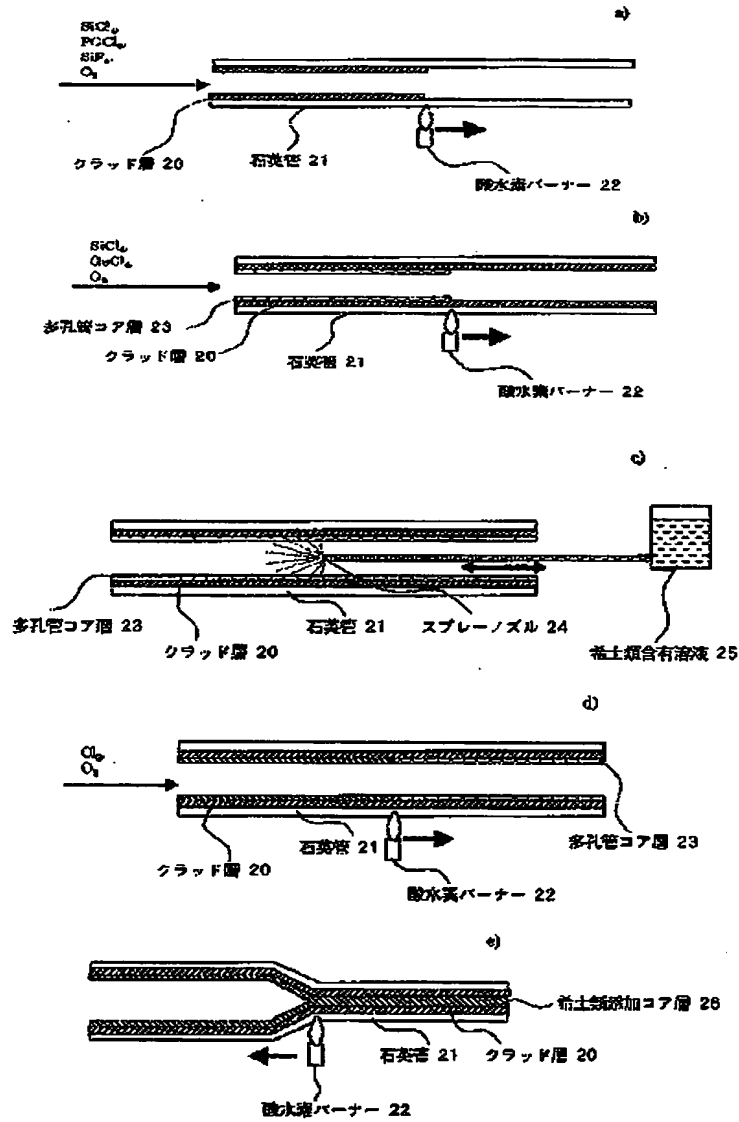
【図2】



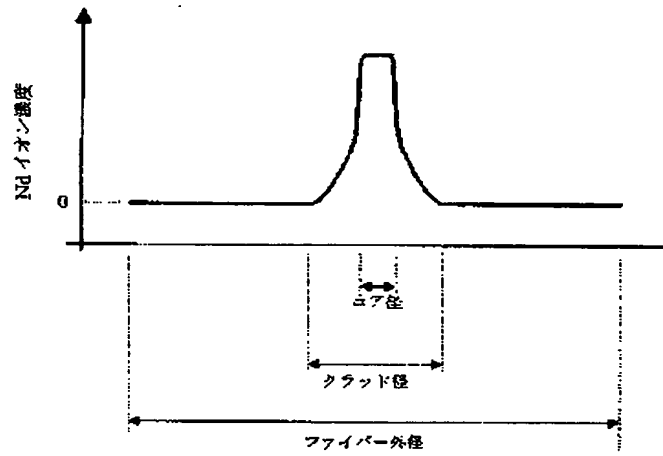
【図3】



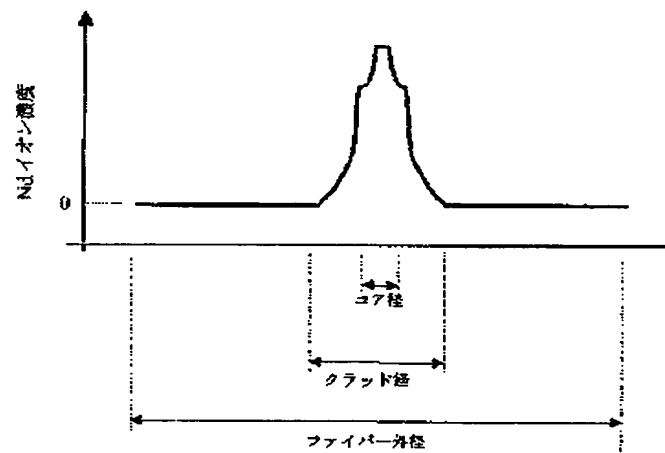
【図4】



【図5】

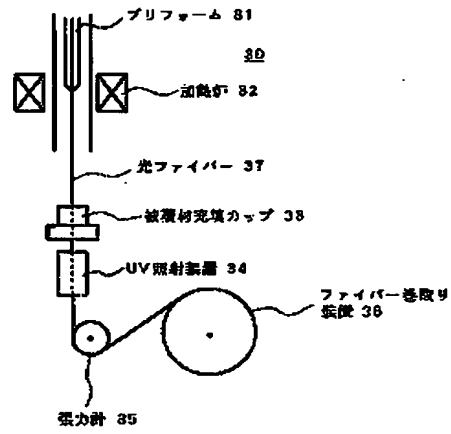


a)



b)

【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**